

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

R.W.

PUBLICATION NUMBER : 10235198
PUBLICATION DATE : 08-09-98

APPLICATION DATE : 25-07-97
APPLICATION NUMBER : 09215581

APPLICANT : COSMO OIL CO LTD;

INVENTOR : SHIBATA YUKIO;

INT.CL. : B01J 27/13 B01J 29/068 C10G 45/10 C10G 45/52 C10G 49/06

TITLE : CATALYST FOR HYDROGENATION TREATMENT OF HYDROCARBON OIL AND
HYDROGENATION TREATING METHOD OF LIGHT OIL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a catalyst for hydrogenation treatment of hydrocarbon oils having high hydrogenation activity to aromatic compounds, a high sulfur-resisting property, and high desulfurization performance, and to produce a light-oil-blend base with a low sulfur content and a low aromatic content by conducting contact reaction of light oil including aromatic compounds by using the catalyst.

SOLUTION: The catalyst includes 0.1-10 mass % of platinum, 0.1-20 mass % of palladium and 0.05-1.2 mass % of a halogen as the basis for a catalyst and in terms of an element on carriers comprising alumina or inorganic oxides consisting essentially of alumina. An amount of acid measured by the ammonia-TPD method is preferably 0.4-3mmol/g. The catalyst is used for conducting contact reaction of a light oil fraction including aromatic compounds at a hydrogen partial pressure of 3-8MPa, at a temperature of 200-370°C and at a liquid space velocity of 0.3-5hr⁻¹, and the light oil is hydrogenation-treated.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-235198

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

B 0 1 J 27/13
29/068
C 1 0 G 45/10
45/52
49/06

F I

B 0 1 J 27/13 M
29/068 M
C 1 0 G 45/10 A
45/52
49/06

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-215581

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月25日

(31) 優先権主張番号 特願平8-355636

(32) 優先日 平8(1996)12月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72) 発明者 藤川 貴志

埼玉県草加市花栗4-20-2-402

(72) 発明者 加藤 勝博

埼玉県幸手市権現堂1134-2

(72) 発明者 鈴木 悦夫

群馬県邑楽郡明和村大字新里689-8

(74) 代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素油の水素化処理用触媒及び軽油の水素化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 芳香族化合物に対する高い水素化活性と、高い耐硫黄性とを合わせ持ち、かつ高い脱硫性能をも有する炭化水素油の水素化処理用触媒と、その触媒を使用して芳香族化合物を含む軽油の接触反応を行って低い硫黄含有率及び低い芳香族化合物含有率の軽油ブレンド基材を製造する方法を提供する。

【解決手段】 アルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準で、元素換算で、0.1~10質量%の白金、0.1~20質量%のパラジウム、及び0.05~1.2質量%のハロゲンを含む触媒であり、アンモニア-TPD法で測定した酸量が0.4~3mmol/gであることが好ましい。この触媒を使用して、3~8MPaの水素分圧、200~370℃の温度、及び0.3~5hr⁻¹の液空間速度で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行って軽油を水素化処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準で、元素換算で、0.1～10質量%の白金、0.1～20質量%のパラジウム、及び0.05～1.2質量%のハロゲンを含むことを特徴とする炭化水素油の水素化処理用触媒。

【請求項2】 白金とパラジウムの質量比が、〔パラジウム〕／〔パラジウム+白金〕の値で、0.3～0.9であることを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理用触媒。

【請求項3】 アンモニア-TPD法で測定した酸量が、0.4～3mmol/gであることを特徴とする請求項1又は2記載の炭化水素油の水素化処理用触媒。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の触媒の存在下で、3～8MPaの水素分圧、200～370℃の温度、及び0.3～5hr⁻¹の液空間速度で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素油の水素化反応に使用し、炭化水素油の芳香族化合物含有率及び硫黄含有率を低減させる触媒と、その触媒を使用した軽油の水素化処理方法とに関し、更に詳細には、芳香族化合物に対する高い水素化活性と、高い耐硫黄性とを合わせ持ち、かつ高い脱硫性能をも有する触媒と、その触媒を使用して低い硫黄含有率及び低い芳香族化合物含有率の軽油ブレンド基材を製造する方法に関するものである。

【0002】

【技術背景】内燃機関として多用されているディーゼルエンジンは、原油の常圧蒸留によって得られる特定の沸点範囲の直留軽油留分、又はその直留軽油留分に水素化処理を施して得られる軽油留分、或いはそれら軽油留分を主基材とし、それに他のソースから得られる軽油留分をブレンドして得られる軽油を燃料としている。

【0003】ディーゼルエンジンに適する軽油直留留分は、原油単位量当たり限られた量しか原油に含まれておらず、しかも入手できる原油が年々重質化しているため、原油中の軽油直留留分の含有量が益々少なくなる傾向にある。そこで、軽油留分の必要量を確保するために、重質油を分解して、軽油基材に転化することも行われている。

【0004】一方、軽油の需要は、ディーゼルエンジン車の増加に伴う軽油の需要増大といった要因もあって、益々増大する傾向にあり、近い将来、軽油の供給量が大幅に不足することが予想される。

【0005】原油から直留留分として得られる軽油留分の不足に対処する方法、言い換えれば軽油の需要増大に

対応する方法の一つは、直留軽油留分にブレンドするブレンド基材の生産量を増やすことである。

【0006】そこで、接触分解装置から得られる特定の沸点範囲の軽質分解系軽油(Light Cycle Oil、以下、LCOと略記する)が、軽油用の新たなブレンド基材のための原料油として注目されている。それは、LCOは、軽油留分とは逆に、上述した原油の重質化により余剰傾向にあり、留分の需給バランスから言って、ブレンド基材に転用するのが望ましい留分だからである。

【0007】しかし、LCOは多量の芳香族成分を含有しているため、LCOをそのままの性状で直留軽油留分にブレンドすると、芳香族化合物の含有率が增大して、そのブレンド軽油のセタン価を低下させ、軽油としての品質低下が懸念される。また、芳香族化合物の含有率が高いため、ブレンド軽油をディーゼルエンジンの燃料として使用した際、パティキュレートの発生量が著しく増加することも懸念される。パティキュレートは、芳香族化合物の一部が不完全燃焼することによって発生する微細粒子状の大気汚染物質であって、大気中への大量のパティキュレートの排出は、環境保全上、重大な問題を引き起こすことになる。その上、LCOは、独特の着色を呈しており、これをそのまま軽油のブレンド基材として用いると、製品軽油の色相面での品質が問題となる。

【0008】このような懸念等を解消し、LCOを良好なブレンド基材として使用するために、LCOに接触水素化処理を施し、LCO中の芳香族化合物の含有量を低減する試みがなされている。

【0009】しかし、従来の方法によってLCOを水素化処理しようとする、以下のような問題が生じる。

(1) LCOに比較的多量に含有されている硫黄化合物や、それらが水素化処理されて生成する硫化水素が、芳香族化合物の水素化反応を阻害すると共に、触媒上の活性点を被毒し、活性劣化を引き起こす原因になる。

(2) LCOは、直留軽油留分に比べて、全硫黄化合物含量は少ないものの、高沸点の難脱硫性硫黄化合物(例えば、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン)を高い含有率で含有するために、LCOに脱硫処理を施そうとしても、過酷な条件の深度脱硫を必要とし、経済的に引き合わない。

(3) 一方、生成油に要求される規格によっては、生成油中の硫黄分を所定レベルまで更に引き下げる必要があり、このような場合、上記の難脱硫性硫黄化合物が全硫黄化合物に対して高い組成比率で存在しているLCOを原料油として処理する触媒には、この難脱硫性硫黄化合物を水素化処理して除去できる、効率的、効果的な水素化(脱硫)性能が要求される。

【0010】従って、LCOを水素化処理して芳香族化合物を低減し、LCOを軽油留分の良好なブレンド基材として使用するために必要となる、LCOの水素化処理

用触媒に要求される条件は、芳香族化合物に対する高い水素化活性と、高い耐硫黄性とを合わせ持ち、しかも難脱硫性硫黄化合物をも水素化処理して除去できる高い脱硫性能をも有することである。

【0011】ところで、LCOの水素化処理用触媒として試みられてきた従来の触媒は、2種類に大別され、その一つは主として軽質油の水素化処理に使用される水素化処理用触媒であり、他の一つは周期律表の第VIA族金属-第VIII族金属系触媒、例えば、アルミナ担体を使用したCoMo系やNiW系等の脱硫用触媒である。

【0012】しかし、上記の水素化処理用触媒は、ニッケル、パラジウム、白金等の耐硫黄性が乏しい金属種を触媒の活性成分として含んでいるため、原料油に含まれる硫黄化合物が数ppm以下という低硫黄雰囲気下でしか有効に機能しない。このため、硫黄化合物含有量がそれより高いLCOの水素化処理に、上記の水素化処理用触媒を使用することは技術的に難しい。

【0013】また、上記の脱硫用触媒は、石油精製プロセスにおいて使用される代表的な水素化脱硫触媒であって、本来、水素化脱硫を目的とした触媒であるから、耐硫黄性は十分にあるものの、芳香族化合物の水素化性能は十分とは言えない。このため、上記の脱硫用触媒をLCOの水素化処理用触媒として使用し、芳香族化合物を水素化してナフテン類に転化するには、10MPa程度の高い水素分圧下で、原料油の性状や反応温度等の他の条件によってはそれ以上の高い水素分圧下で、水素化処理を行うことが必要になり、設備費や運転費が嵩む。水素分圧を高くする代わりに、反応温度を上げることによって反応速度を速くし、芳香族化合物の転化を促進することもできるが、反応温度を高くすることは、発熱反応である水素化反応にとって反応平衡上不利になるばかりでなく、分解反応や縮重合反応等の副反応も著しく進行するため、水素化生成物の収率が低下し、経済的でない。しかも、高温反応であるため、生成油の色相問題が改善されず、更には、装置の設備費及び運転費が嵩むと言う問題も生じる。

【0014】さらに、ゼオライト、鉄シリケート等の固体酸に貴金属を担持した触媒が、硫黄に対して高い耐性を示すことが報告され、水素化用触媒として注目を集めている（例えば、USP4,640,764号、同4,960,505号、同5,391,291号、同4,683,214号、同5,147,526号、同5,151,172号、同5,271,823号、同5,308,814号、WO9426846号等）。ゼオライトの効果は、酸性プロトンが金属の電子密度を減少させる結果、金属-硫黄結合が弱まり、これが貴金属の耐硫黄性の改善に寄与しているものと推測されている。しかし、ゼオライトを水素化触媒の担体として用いると、その強い酸性質により水素化分解反応が併発し原料油の過

分解等の問題が生じる。過分解反応が起こると、有用な軽油留分がナフサ及びガソリン成分となり、収率が低下する（例えば、Barry H. Cooper, Peter Nielsen Hannerup, Peter Sogaard-Andersen, Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, p330, Bd. 47, Heft 9, September 1994）。従って、たとえゼオライト等を担体とした触媒を用いたとしても、触媒活性的に未だ不十分である。一方、USP3943053号は、Al₂O₃担体に白金とパラジウムを担持した触媒を用いると、芳香族水素化能が向上する旨を開示する。しかし、このUSP提案で対象としている原料油は、硫黄濃度及び芳香族濃度が極めて低いものであり、本発明で対象とする芳香族濃度の高いLCOやLCO混合軽油で、この触媒を用いる場合、触媒活性面で大きな問題がある。

【0015】以上のように、従来の触媒は、芳香族化合物に対する高い水素化活性と、高い耐硫黄性の双方を合わせ持ち、しかも難脱硫性硫黄化合物に対しても優れた脱硫性能を有する触媒と言う要求を満足せず、LCOの水素化反応に使用し、LCOの芳香族化合物含有率を低減させる処理には適していなかった。

【0016】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、第1には、炭化水素油、特に軽油留分を水素化処理して、芳香族化合物含有率を低減させるのに適する触媒を提供することであり、第2には、その触媒を使用して軽油留分を水素化処理する方法を提供することである。

【0017】

【発明の概要】本発明者らは、上記の目的を解決するために、検討を重ねた結果、先ず、(a)核水素化により芳香族化合物を減少させるには、白金族金属系の触媒が有望であること、の知見を得た。但し、前述のように、白金族金属系触媒は耐硫黄性が低いので、これを高めるための検討を、更に重ねた結果、(b)触媒の酸性質が所定の値を有していれば、白金族金属が高い分散性で担持でき、下の(d)にも記載するように、耐硫黄性が顕著に向上するばかりか、芳香族化合物の核水素化作用も顕著に向上すること、(c)担体としてアルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物を用い、活性金属として白金とパラジウムとを用いる触媒の酸性質は、意外にもハロゲンの導入により、好適な値に容易に調整することができること、(d)この触媒によれば、比較的低コストで実施できる高い水素/オイル比で、かつ従来の水素化処理とほぼ同様な水素分圧及び反応温度等の条件下において、硫黄化合物等による活性劣化が抑制され、またNiW系やCoMo系等の従来の脱硫用触媒、及び白金系水素化触媒に比べて、芳香族化合物、特に一環芳香

族化合物に対して高い水素化活性を示すこと、の知見を得た。

【0018】本発明は、以上のような知見に基づくもので、〔1〕アルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準で、元素換算で、0.1～10質量%の白金、0.1～20質量%のパラジウム、及び0.05～1.2質量%のハロゲンを含有させてなることを特徴とする炭化水素油の水素化処理用触媒、及び〔2〕上記の触媒の存在下で、3～8MPaの水素分圧、200～370℃の温度、及び0.3～5hr⁻¹の液空間速度で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法、を要旨とする。

【0019】本発明の触媒は、炭化水素油、特に軽油留分の水素化処理、例えば接触分解軽油、直留軽油、熱分解軽油、水素化処理軽油、脱硫処理軽油等の水素化処理に適している。これら原料油の代表的な性状例として、沸点範囲：150～450℃、硫黄分：2000質量ppm以下、好ましくは500質量ppm以下、芳香族化合物分：5～90容量%の範囲のものが挙げられる。

【0020】本発明の触媒の担体は、アルミナ、又はアルミナを主成分とし更にアルミナ以外の無機酸化物を混合したものである。このアルミナは、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ等の種々のアルミナを使用することができるが、多孔質で高比表面積であるアルミナが好ましく、中でも γ -アルミナが適している。なお、アルミナは、不可避不純物を含んでいるが、この不可避不純物は、上記の無機酸化物とは区別されるものである。

【0021】アルミナ以外の無機酸化物（以下、担体副成分と言う）は、第1の群として、例えば、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ハフニア、セリア、イットリア、ニオブ、クロミタ、トリア等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0022】第2の担体副成分の群は、ゼオライト、モレキュラシーブ等の結晶性無機酸化物、あるいはモンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、サポナイト等の粘土鉱物等であり、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0023】第3の担体副成分の群は、ジルコニア、チタニア等の特定の金属酸化物を硫酸イオンで賦活した無機酸化物、例えば、 SO_4/ZrO_2 、 SO_4/TiO_2 等であり、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0024】また、上記第1～第3の担体副成分の群から、2種以上を任意に選択して使用する（例えば、第1の群のシリカと第3の群の SO_4/ZrO_2 とを併用する）こともできる。担体副成分のうちで最も好ましいのは、シリカ、ボリア、ジルコニアであり、これらを単独

で又は2種以上を組合わせて使用する。

【0025】担体副成分の担体中の含有率は、担体基準で、酸化物換算で、5～50質量%、好ましくは10～40質量%である。

【0026】以上のアルミナと担体副成分とで構成される担体の比表面積、細孔容積及び平均細孔径は、特に制限されるものではないが、耐硫黄性に優れ、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性が高い触媒にするためには、比表面積は100～600m²/g、好ましくは200～400m²/gの範囲にあり、細孔容積は0.4～1.2ml/gの範囲にあり、平均細孔径は50～200Å、好ましくは50～150Åの範囲にあるものが適している。また、この担体は、アンモニア-TPD法で測定される酸量が0.6～3.5mmol/gであることが好ましい。

【0027】以上の担体に担持させる活性成分は、白金の化合物及びパラジウムの化合物であり、これら化合物の具体例としては、塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、有機酸塩が挙げられ、好ましくは塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩である。

【0028】これらの活性成分のうち、白金の含有量は、触媒基準で、金属換算で、0.1～10質量%、好ましくは0.2～5質量%、より好ましくは0.2～3質量%である。白金が、0.1質量%未満では、白金に帰属する活性点が十分に得られず、10質量%を超えると、白金化合物の凝集等によって活性金属の分散性が悪くなるばかりでなく、効率的に分散させる活性金属含有量の限度を超えてしまうため、コスト的にも好ましくない。

【0029】パラジウムの含有量は、触媒基準で、酸化物換算で、0.1～20質量%、好ましくは0.2～15質量%、より好ましくは0.2～10質量%である。パラジウムが、0.1質量%未満では、パラジウムに起因する効果を発現させるには不十分であり、20質量%を超えると、白金のみならず、担体上に存在する反応活性点をも被覆してしまい、触媒活性の向上がみられなくなる。

【0030】ところで、貴金属系水素化触媒の活性低下の主な原因は、硫黄による触媒の被毒である。この硫黄被毒による活性低下を抑制する手段として、本発明における白金とパラジウムとの複合化が、触媒上への硫黄の吸着を押さえることができるため、効果的である。但し、白金とパラジウムを単に複合化するだけでは、十分な耐硫黄性は得られない。この耐硫黄性の向上と、触媒活性のより一層の向上を達成するためには、白金とパラジウムの比を特定の範囲に保つ必要がある。そこで、白金とパラジウムの比と、触媒の活性及び耐硫黄性との関係を調べたところ、白金とパラジウムの質量比が、〔パラジウム〕/〔パラジウム+白金〕の値で、0.3～0.9、好ましくは0.5～0.9の範囲にある場合

に、十分な耐硫黄性と十分な触媒活性とを得ることができることを見出した。

【0031】また、これらの活性成分と共に担体に担持させるハロゲンは、上記の活性成分の化合物として塩化金属酸塩や塩化物等のハロゲン化物を使用する場合、あるいは後述する触媒調製の際に溶媒成分等として塩酸等のハロゲン化物を使用する場合には、これらの化合物に由来するものであってもよいし、ハロゲン化物以外の化合物を使用する場合や、ハロゲン化物に由来するハロゲンのみでは不足する場合には、この化合物と共に他のハロゲン源、例えば、塩素、塩酸、過塩素酸、フッ酸、二酸化塩素、安定化二酸化塩素液、フッ素、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、臭素、臭化アンモニウム、ヨウ素、ヨウ化水素酸等を使用すればよい。

【0032】硫黄は、一般に電子を受け取る傾向にあり、電子不足の部分には吸着し難いと推測されている。この考えに基づくと、担体に酸性質を付与すれば、電子が活性金属から担体に移行し、硫黄の吸着が減少すると言う結果が想定される。これにより、触媒の大幅な耐硫黄性の向上が期待できる。但し、Y型ゼオライト、モルデナイト、鉄シリケートのような強酸点を有する物質を触媒担体として使用すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率が低下する。従って、担体の酸性質は、複合酸化物の組合せ及びハロゲンの添加により、十分に制御することが重要となる。

【0033】ハロゲンは、触媒の酸性質を向上させる作用をなすもので、触媒が好適な酸性質の値を示す場合には、活性成分の分散性が向上し、かつ担体上の酸点の量が最適値を示して、芳香族化合物の吸着を促進し、芳香族化合物の水素化活性を向上させる。また、触媒表面上へのハロゲンイオンの添加は、プラスにチャージされた白金-パラジウム構造を安定化させる作用をもなす。従って、ハロゲンイオンの添加により、白金-パラジウムは、電子不足の状態となって硫黄の吸着を押さえ、触媒に高い耐硫黄性を付与する。但し、ハロゲンイオンが過剰に存在すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率を低下させる。

【0034】以上の成分からなる本発明の触媒において、アンモニア-TPD法で測定した酸量が、 $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ であることが好ましい。ここで、アンモニア-TPD (Temperature Programmed Desorption) 法とは、試料(すなわち、担体や触媒)の所定量を吸着管に充填し、前処理として不活性ガス流中で所定温度まで所定時間で昇温し、同気流中で同温度で所定時間保持し、室温まで所定時間で降温し、室温、常圧にて所定時間のアンモニア吸着を行った後、上記の不活性ガスを流した状態で、所定の減圧下で所定温度で所定時間の脱気処理を行い、この試料について、所定の昇温速度で、上記の不活性ガス流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、このスペク

トルから得られるアンモニア量により酸量を特定する方法を言う。

【0035】酸量が、 0.4 mmol/g 未満であると、白金族金属の高い分散性が確保できず、また白金族金属の電子密度を減少させることが困難になるため、芳香族化合物の核水素化の向上効果及び耐硫黄性の向上効果を十分に得ることができず、 3 mmol/g より多いと、原料油留分の過分解等の好ましくない副反応を引き起こす。なお、本発明の触媒においては、酸量が $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ の範囲内にあり、かつ各成分の含有率が上記した本発明の所定の範囲内にある場合に、本発明の目的(芳香族化合物の核水素化や難脱硫性硫黄化合物の低減等)をより効果的に達成することができる。

【0036】本発明の触媒は、既知の方法により調製することができる。例えば、酸、水、アルコール類等の溶媒に上記活性成分の化合物、場合によってハロゲン源を溶解させて調製した溶液に、上記担体を含浸させる含浸処理を1回以上行い、担体に活性成分及びハロゲンを担持させる含浸法が挙げられる。このときの溶媒として、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の酸性溶媒を使用することができる。含浸処理後に、乾燥、焼成が行われるが、含浸処理の回数が複数になる場合には、含浸処理毎に、乾燥、焼成を行ってもよい。

【0037】なお、白金化合物とパラジウム化合物、あるいはハロゲン源を含浸させる順序については、特に制限はなく、白金化合物、パラジウム化合物、ハロゲン源を順番は問わないが順々に含浸させてもよいし、同時に含浸させてもよい。酸性質や細孔の性状等の製品触媒の特性の面、あるいは操作性の面からは、同時に含浸させることが好ましい。

【0038】他の方法としては、担体として成形する前の担体材料に、活性成分の一部あるいは全部、場合によってハロゲン源の一部あるいは全部を混合し、一体的に成形する混練法、あるいは共沈法等が挙げられる。

【0039】以上に挙げた触媒の調製方法によって調製される本発明の触媒は、触媒としての機能が発現する限り、その比表面積、細孔容積及び平均細孔径が制限されるものではないが、前述した担体と同様に、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性を高めるためには、次のような値を有するものが好適である。

【0040】比表面積は、 $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。細孔容積は、 $0.4 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ がより好ましい。平均細孔径は、 $50 \sim 200 \text{ \AA}$ が好ましく、 $50 \sim 150 \text{ \AA}$ がより好ましい。平均細孔径が 50 \AA 未満であると、反応物質が細孔内に拡散し難くなるため、芳香族化合物及び難脱硫性硫黄化合物の水素化反応が効率的に進行しなくなる。 200 \AA より大きいと、細孔内の拡散性は良いものの、細孔内表面積が減少するため、触媒の有効比表面積が減少し、活

性が低くなる。

【0041】また、上記の細孔条件を満たす細孔の有効数を多くするために、触媒の細孔径分布（即ち、平均細孔径 $\pm 15 \text{ \AA}$ の細孔径を有する細孔の割合）は、70%以上が好ましく、より好ましくは80%以上である。

【0042】以上の触媒を使用する本発明の軽油の水素化処理方法は、3~8 MPaの水素分圧、200~370℃の温度、及び0.3~5 hr⁻¹の液空間速度の条件で、以上の触媒と芳香族化合物を含む軽油留分とを接触させて、芳香族化合物の核水素化を行って芳香族分を減少し、また難脱硫性等の硫黄化合物分を減少する方法である。なお、この芳香族化合物を含む軽油留分の代表的な性状は、前述の本発明の触媒が適用できる原料油の性状例として挙げたものと同じである。

【0043】本発明の水素化処理方法を、商業規模で行うには、本発明の触媒の固定床、移動床、あるいは流動床式の触媒層を反応器内に形成し、この反応器内に原料油を導入し、上記の条件下で水素化反応を行えばよい。最も一般的には、固定床式触媒層を反応器内に形成し、原料油を反応器の上部に導入し、固定床を上から下に通過させ、反応器の下部から生成物を流出させるものか、反対に原料油を反応器の下部に導入し、固定床を下から上に通過させ、反応器の上部から生成物を流出させるものである。

【0044】本発明の触媒は、単独の反応器に充填して一段の水素化処理を行う場合にも使用することができるし、幾つかの反応器に充填して多段の連続した水素化処理を行う場合にも使用することができる。特に、原料油が比較的重質の場合には、多段の水素化処理を行うのが好ましい。

【0045】

【実施例】

〔触媒の調製〕以下の実施例及び比較例で調製した触媒及び調製前の担体についてのアンモニア-TPD法の測定要領は、次の通りとした。日本ベル株式会社製のアンモニア-TPD装置を使用し、試料（担体及び触媒）0.1 gを吸着管に充填し、前処理としてHe気流中で500℃まで50分間かけて昇温し、同気流中で500℃で1時間保持し、室温まで11分30秒間で降温し、室温、常圧にて15分間アンモニアを吸着させた後、Heを流した状態で、150 Torrの減圧下で100℃で12分30秒間、脱気処理を行った。この脱気後の試料について、昇温速度10℃/分で、He気流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、全アンモニア脱離量を求め、酸量とした。

【0046】実施例1

ナス型フラスコ中に、細孔容積0.71 ml/g、表面積363 m²/gのシリカ-アルミナ（シリカ/アルミナ質量比=20/80、直径1/16インチの柱状成形物、酸量0.66 mmol/g）47.63 gを投入

し、そこへイオン交換水39.53 gに塩化白金酸6水和物0.6371 gと塩化パラジウム0.2197 gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加した。約25℃で2時間浸漬後、風乾し、マッフル炉で浸漬混合物の温度を120℃に上げ、約1時間乾燥させた。次いで、500℃で4時間焼成し、触媒Aを得た。

【0047】触媒Aの組成は、Pt（0.57質量%）-Pd（0.27質量%）-Cl（0.12質量%）/SiO₂-Al₂O₃（99.04質量%）であった。触媒Aの物理性状は、表面積287 m²/g、細孔容積0.71 ml/g、平均細孔径66 Åであった。触媒Aの酸量は、0.50 mmol/gであった。

【0048】実施例2

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じシリカ-アルミナ42.30 gを投入し、そこへイオン交換水35.11 gに塩化パラジウム0.1957 gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行った。この焼成物に、ナス型フラスコ中で、塩化白金酸6水和物0.5659 gを含む水溶液を添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Bを得た。

【0049】触媒Bの組成は、Pt（0.52質量%）-Pd（0.23質量%）-Cl（0.07質量%）/SiO₂-Al₂O₃（99.18質量%）であった。触媒Bの物理性状は、表面積281 m²/g、細孔容積0.73 ml/g、平均細孔径67 Åであった。触媒Bの酸量は、0.53 mmol/gであった。

【0050】実施例3

ナス型フラスコ中に、細孔容積0.73 ml/g、表面積380 m²/gのアルミナ（直径1/16インチの柱状成形物、酸量0.56 mmol/g）47.67 gを投入し、そこへイオン交換水25.08 gに塩化白金酸6水和物0.4595 gと塩化パラジウム0.1585 gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Cを得た。

【0051】触媒Cの組成は、Pt（0.55質量%）-Pd（0.28質量%）-Cl（0.48質量%）/Al₂O₃（98.69質量%）であった。触媒Cの物理性状は、表面積280 m²/g、細孔容積0.67 ml/g、平均細孔径74 Åであった。触媒Cの酸量は、0.48 mmol/gであった。

【0052】実施例4

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じシリカ-アルミナ37.29 gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液30.95 gに塩化白金酸6水和物0.5012 gと塩化パラジウム0.3139 gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Dを得た。

【0053】触媒Dの組成は、Pt（0.52質量%）

—Pd (0.51質量%)—Cl (0.48質量%) / $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ (98.49質量%)であった。触媒Dの物理性状は、表面積 $287\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.72\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 66\AA であった。触媒Dの酸量は、 $0.48\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0054】実施例5

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じシリカーアルミナ 37.66g を投入し、そこへ10%塩酸水溶液 31.26g に塩化白金酸6水和物 0.5005g と塩化パラジウム 0.6278g を溶解させた溶液をビベットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Eを得た。

【0055】触媒Eの組成は、Pt (0.51質量%)—Pd (0.97質量%)—Cl (0.57質量%) / $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ (97.95質量%)であった。触媒Eの物理性状は、表面積 $282\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.73\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 67\AA であった。触媒Eの酸量は、 $0.47\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0056】実施例6

ナス型フラスコ中に、細孔容積 $0.59\text{ml}/\text{g}$ 、表面積 $439\text{m}^2/\text{g}$ のゼオライト—アルミナ(ゼオライト/アルミナ質量比 $=30/70$ 、ゼオライトのシリカ/アルミナ mol 比 $=5.6$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成形物、酸量 $0.66\text{mmol}/\text{g}$) 37.38g を投入し、そこへ10%塩酸水溶液 27.29g に塩化白金酸6水和物 0.5009g と塩化パラジウム 0.1712g を溶解させた溶液をビベットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Fを得た。

【0057】触媒Fの組成は、Pt (0.50質量%)—Pd (0.27質量%)—Cl (0.23質量%) / ゼオライト— Al_2O_3 (99.00質量%)であった。触媒Fの物理性状は、表面積 $292\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.71\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 67\AA であった。触媒Fの酸量は、 $0.71\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0058】比較例1

ナス型フラスコ中に、実施例3で使用したものと同一アルミナ 47.67g を投入し、そこへ 39.57g のイオン交換水に塩化白金酸6水和物 0.6360g を溶解させた水溶液をビベットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Gを得た。

【0059】触媒Gの組成は、Pt (0.53質量%)—Cl (0.46質量%) / Al_2O_3 (99.01質量%)であった。触媒Gの物理性状は、表面積 $315\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.68\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 66\AA であった。触媒Gの酸量は、 $0.44\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0060】比較例2

ナス型フラスコ中に、実施例1で使用したものと同一シリカーアルミナ 48.25g を投入し、そこへ 34.2

5g のイオン交換水に塩化白金酸6水和物 0.6437g を溶解させた水溶液をビベットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Hを得た。

【0061】触媒Hの組成は、Pt (0.52質量%)—Cl (0.17質量%) / $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ (99.31質量%)であった。触媒Hの物理性状は、表面積 $306\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.72\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 65\AA であった。触媒Hの酸量は、 $0.53\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0062】比較例3

ナス型フラスコ中に、実施例3で使用したものと同一アルミナ 47.63g を投入し、そこへ50%塩酸溶液 40.01g に塩化白金酸6水和物 0.6371g と塩化パラジウム 0.2197g を溶解させた溶液をビベットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Iを得た。

【0063】触媒Iの組成は、Pt (0.54質量%)—Pd (0.27質量%)—Cl (2.4質量%) / Al_2O_3 (96.79質量%)であった。触媒Iの物理性状は、表面積 $304\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.69\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 66\AA であった。触媒Iの酸量は、 $0.50\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0064】比較例4

ナス型フラスコ中に、実施例3で使用したものと同一アルミナ 47.63g を投入し、そこへイオン交換水 40.01g に塩化白金酸6水和物 0.6371g と塩化パラジウム 0.2197g を溶解させた水溶液をビベットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行った後、更に触媒中の塩素分を除去するために、常法に従って脱塩素処理を行い、触媒Jを得た。

【0065】触媒Jの組成は、Pt (0.56質量%)—Pd (0.27質量%)—Cl (0.01質量%) / Al_2O_3 (99.16質量%)であった。触媒Jの物理性状は、表面積 $310\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.70\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 69\AA であった。触媒Jの酸量は、 $0.38\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0066】比較例5

ナス型フラスコ中に、細孔容積 $0.54\text{ml}/\text{g}$ 、表面積 $582\text{m}^2/\text{g}$ の酸型のUSY型ゼオライト粉末(ゼオライトのシリカ/アルミナ mol 比 $=36$ 、ユニットセルサイズ $=24.28\text{\AA}$ 、酸量 $0.08\text{mmol}/\text{g}$) 37.29g を投入し、そこへ10%塩酸水溶液 22.102g に塩化白金酸6水和物 0.4995g と塩化パラジウム 0.3139g を溶解させた溶液をビベットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Kを得た。なお触媒Kは、粉碎後、 $16\sim 32$ メッシュの粒径のものを活性試験に使用した。

【0067】触媒Kの組成は、Pt (0.51質量%)—Pd (0.50質量%)—Cl (0.34質量%) /

ゼオライト(98.65質量%)であった。触媒Kの物理性状は、表面積484m²/g、細孔容積0.49ml/gであった。触媒Kの酸量は、0.06mmol/gであった。

【0068】比較例6

ナス型フラスコ中に、細孔容積0.97ml/g、表面積342m²/gのシリカーアルミナ(シリカ/アルミナ質量比=88/12、直径1/16インチの柱状成形物、酸量0.09mmol/g)37.29gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液36.1713gに塩化白金酸6水和物0.5008gと塩化パラジウム0.3134gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Lを得た。

【0069】触媒Lの組成は、Pt(0.50質量%) - Pd(0.49質量%) - Cl(0.43質量%)/

触媒の前処理条件

圧力(水素分圧): 4.9MPa
雰囲気: 水素ガス流通下
温度: 150℃にて1.5hr維持、次いで350℃にて2hr維持のステップ昇温

水素化反応条件

反応温度: 300又は350℃
圧力(水素分圧): 4.9MPa
液空間速度: 1.5hr⁻¹
水素/オイル比: 560m³/m³

原料油の性状

油種: 脱硫処理分解系軽油
比重(15/4℃): 0.9089
蒸留性状: 初留点が177.0℃、50%点が276.0℃、90%点が341.1℃、終点が355.5℃
硫黄成分: 180質量ppm
飽和炭化水素成分: 30.9容量%
オレフィン成分: 0.0容量%
一環芳香族成分: 45.3容量%
二環芳香族成分: 19.8容量%
三環芳香族成分: 4.0容量%
全芳香族成分: 69.1容量%
セーボルト色: -16以下

【0072】反応結果については、以下の方法で解析した。300℃又は350℃の反応温度で反応装置をそれぞれ運転し、6日経過した時点でそれぞれの生成油試料を採取し、その性状を分析した。そして、脱芳香族率は、水素化反応によって原料油中の芳香族分が低減した割合と定義し、原料油及び生成油中の芳香族分の分析値から、数1に示す式により算出した。また、原料油及び生成油中の芳香族分の分析値と液空間速度とから、数1に示す式により反応速度定数を算出し、水素化反応の進行のし易さを評価した。なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。これらの結果

SiO₂-Al₂O₃(98.58質量%)であった。触媒Lの物理性状は、表面積298m²/g、細孔容積0.88ml/g、平均細孔径98Åであった。触媒Lの酸量は、0.07mmol/gであった。

【0070】〔脱硫処理分解系軽油の水素化処理反応〕実施例7~11、比較例7~14

上記の実施例及び比較例で調製した触媒A~C、G~Jを用い、以下の要領にて、下記性状の脱硫処理分解系軽油の水素化処理を行った。すなわち、先ず、触媒を高压流通式反応装置の反応器に充填して固定床式触媒層を形成し、下記の前処理条件で前処理した。次に、反応温度に加熱した原料油と水素含有ガスとの混合流体を、反応器の上部より導入して、下記の条件で水素化反応を進行させ、生成した生成油とガスの混合流体を反応器の下部より流出させ、気液分離器で生成油を分離した。

【0071】

は、表1の通りであった。

【0073】

【数1】

脱芳香族率(%) = [(A_F - A_P) / A_F] × 100

A_F: 原料油中の芳香族分(容量%)

A_P: 反応生成油中の芳香族分(容量%)

脱芳香族反応速度定数 = ln(A_F / A_P) × LHSV

LHSV: 液空間速度(hr⁻¹)

【0074】

【表1の1】

| | 実 施 例 | | | | |
|----------|-------|------|------|------|------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 触媒 | A | A | B | B | C |
| 反応温度℃ | 300 | 350 | 300 | 350 | 300 |
| 芳香族分vol% | 61.2 | 55.3 | 62.3 | 54.1 | 59.6 |
| 脱芳香族率% | 11.5 | 19.9 | 9.8 | 21.7 | 13.8 |
| 脱芳香族速度定数 | 0.18 | 0.33 | 0.16 | 0.37 | 0.22 |

【0075】

【表1の2】

| | 比 較 例 | | | |
|----------|-------|------|------|------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 触媒 | G | G | H | H |
| 反応温度℃ | 300 | 350 | 300 | 350 |
| 芳香族分vol% | 66.0 | 63.9 | 62.5 | 55.3 |
| 脱芳香族率% | 3.7 | 6.8 | 8.8 | 19.3 |
| 脱芳香族速度定数 | 0.06 | 0.11 | 0.14 | 0.32 |

【0076】

【表1の3】

| | 比 較 例 | | | |
|----------|-------|------|------|------|
| | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 触媒 | I | I | J | J |
| 反応温度℃ | 300 | 350 | 300 | 350 |
| 芳香族分vol% | 64.3 | 57.2 | 64.9 | 58.6 |
| 脱芳香族率% | 7.1 | 17.3 | 6.2 | 15.3 |
| 脱芳香族速度定数 | 0.11 | 0.24 | 0.09 | 0.24 |

【0077】表1から判るように、本発明の触媒A、B、Cは、同一反応条件下で、比較触媒G～Jに比して、生成油中の芳香族化合物の含有率が少ない。これは、本発明の触媒が、 $560\text{ m}^3/\text{m}^3$ と言う高い水素／オイル比で、しかも従来の水素化処理の際とほぼ同じの水素分圧及び反応温度の下で、芳香族化合物の水素化反応に対して有効であること示している。

【0078】〔脱硫処理LCO/LGO混合軽油の水素化処理反応〕

実施例12～17、比較例15～19

上記の実施例及び比較例で調製した触媒A、B、D～F、G、K、Lを用い、実施例7～11、比較例7～14の脱硫処理分解軽油の水素化処理反応の場合と同一の反応装置を用い、同一の要領、同一の条件にて下記性状の脱硫処理LCO/LGO混合軽油（原料油a、b）の水素化処理を行った。

【0079】

原料油a

油種 : 直留軽油と分解軽油との混合油を脱硫処理した軽油
 比重(15/4℃) : 0.8440
 粘度(@30℃) : 4.026 mm²/s
 蒸留性状 : 初留点が172℃、50%点が289℃、
 終点が381℃
 硫黄分 : 172質量ppm
 飽和炭化水素成分 : 65.7容量%
 オレフィン成分 : 0.0容量%

一環芳香族成分 ; 30.1容量%
 二環芳香族成分 ; 4.1容量%
 三環芳香族成分 ; 0.1容量%
 全芳香族成分 ; 34.3容量%
 セーボルト色 ; -13.9

原料油b

油種 ; 直留軽油と分解軽油との混合油を脱硫処理した軽油
 比重(15/4℃) ; 0.8450
 粘度(@30℃) ; 4.144mm²/s
 蒸留性状 ; 初留点が177℃、50%点が291℃、
 終点が382℃
 硫黄分 ; 320質量ppm
 飽和炭化水素成分 ; 64.1容量%
 オレフィン成分 ; 0.0容量%
 一環芳香族成分 ; 31.9容量%
 二環芳香族成分 ; 3.8容量%
 三環芳香族成分 ; 0.2容量%
 全芳香族成分 ; 35.9容量%
 セーボルト色 ; 0.1

【0080】反応結果については、実施例7~11、比較例5~8の脱硫処理分解軽油の水素化処理反応の場合と同様にして解析した。結果は、表2の通りであった。

【0081】

【表2の1】

原料油aを使用した場合

| | 実施例 | | 比較例 | |
|-----------------|------|-----------|------|-----------|
| | 12 | 13 | 15 | 16 |
| 触媒 | B | B | G | G |
| 反応温度℃ | 300 | 350 | 300 | 350 |
| 芳香族分vol% | 9.8 | 7.2 | 23.9 | 19.7 |
| 脱芳香族率% | 71.9 | 79.4 | 31.5 | 44.4 |
| 脱芳香族速度定数 | 1.91 | 2.37 | 0.57 | 0.88 |
| 硫黄分 mass ppm | 38 | 37 | 87 | 54 |
| セーボルト色 | 12.3 | -16 以下 | 8.7 | -16 以下 |

【0082】

【表2の2】

原料油bを使用した場合

| | 実施例 | | | |
|-----------------|------|------|------|------|
| | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 触媒 | D | E | A | F |
| 反応温度℃ | 300 | 300 | 300 | 300 |
| 芳香族分vol% | 5.4 | 1.8 | 11.7 | 20.7 |
| 脱芳香族率% | 84.8 | 95.1 | 67.5 | 39.7 |
| 脱芳香族速度定数 | 2.83 | 4.53 | 1.69 | 0.86 |
| 硫黄分 mass ppm | 25 | 13 | 26 | 49 |
| セーボルト色 | 19.7 | 24.2 | 18.4 | 15.3 |

【0083】

【表2の3】

原料油bを使用した場合

| | 比較例 | | |
|-----------------|------|------|------|
| | 17 | 18 | 19 |
| 触媒 | G | K | L |
| 反応温度℃ | 300 | 300 | 300 |
| 芳香族分vol% | 30.0 | 24.5 | 28.2 |
| 脱芳香族率% | 16.5 | 31.7 | 21.6 |
| 脱芳香族速度定数 | 0.22 | 0.57 | 0.36 |
| 硫黄分 mass ppm | 145 | 94 | 88 |
| セーボルト色 | 13.1 | 15.7 | 14.3 |

【0084】表2から判るように、本発明の触媒A、B、D～Fは、同一反応条件下で、比較触媒G、K、Lに比して、生成油中の芳香族化合物の含有率が少ない。これは、本発明の触媒が、 $560\text{ m}^3/\text{m}^3$ と言う高い水素/オイル比で、しかも従来の水素化処理の際とはほぼ同じの水素分圧及び反応温度の下で、芳香族化合物の水素化反応に対して有効であることを示している。

【0085】また、表2から判るように、本発明の触媒A、B、D～Fで処理した生成油は、触媒G、K、Lで処理した生成油に比して、その硫黄分の含有量が低い。これは、本発明の触媒が、数100質量ppm程度の硫黄含有率の原料油を水素化処理して極く微量の硫黄分しか含まない生成油を生産できることを示し、耐硫黄性と脱硫性能が高いことを示している。

【0086】実施例18

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じシリカ-アルミナ36.91gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液36.6gに塩化白金酸6水和物0.5000gと塩化パラジウム0.9417gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Mを得た。

【0087】触媒Mの組成は、Pt(0.50質量%) - Pd(2.00質量%) - Cl(0.82質量%) / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (96.68質量%)であり、 $\text{Pd}/(\text{Pt} + \text{Pd}) = 0.8$ (質量比)であった。触媒Mの物理性状は、表面積 $319\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.57 ml/g 、平均細孔径 74 \AA であった。触媒Mの酸量は、 0.43 mmol/g であった。

【0088】実施例19

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じシリカ-アルミナ32.02gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液26.57gに塩化白金酸6水和物5.0gと塩化パラジウム6.2780gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Nを得た。

【0089】触媒Nの組成は、Pt(5.00質量%) - Pd(10.00質量%) - Cl(1.18質量%) / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (83.82質量%)であり、 $\text{Pd}/(\text{Pt} + \text{Pd}) = 0.67$ (質量比)であった。触媒Nの物理性状は、表面積 $288\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.56 ml/g 、平均細孔径 81 \AA であった。触媒Nの酸量は、 0.42 mmol/g であった。

【0090】実施例20

ナス型フラスコ中に、細孔容積 0.73 ml/g 、表面積 $380\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ-アルミナ(シリカ/アルミナ質量比=10/90、直径1/16インチの柱状成形物、酸量 0.62 mmol/g) 37.10gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液29.31gに塩化白金酸6水和物0.5025gと塩化パラジウム0.6265gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Oを得た。

【0091】触媒Oの組成は、Pt(0.50質量%) - Pd(1.00質量%) - Cl(0.62質量%) / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (97.88質量%)であり、 $\text{Pd}/(\text{Pt} + \text{Pd}) = 0.67$ (質量比)であった。触媒Oの物理性状は、表面積 $314\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.63 ml/g 、平均細孔径 71 \AA であった。触媒Oの酸量は、 0.46 mmol/g であった。

【0092】実施例21

ナス型フラスコ中に、細孔容積 0.69 ml/g 、表面積 $338\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ-アルミナ(シリカ/アルミナ質量比=40/60、直径1/16インチの柱状成形物、酸量 0.58 mmol/g) 37.10gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液29.31gに塩化白金酸6水和物0.5018gと塩化パラジウム0.6272gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Pを得た。

【0093】触媒Pの組成は、Pt(0.50質量%) - Pd(1.00質量%) - Cl(0.62質量%) / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (97.88質量%)であり、 $\text{Pd}/(\text{Pt} + \text{Pd}) = 0.67$ (質量比)であった。触媒Pの物理性状は、表面積 $279\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.57 ml/g 、平均細孔径 77 \AA であった。触媒Pの酸量は、 0.44 mmol/g であった。

【0094】実施例22

ナス型フラスコ中に、細孔容積 0.74 ml/g 、表面積 $374\text{ m}^2/\text{g}$ のボリア-アルミナ(ボリア/アルミナ質量比=10/90、直径1/16インチの柱状成形物、酸量 0.90 mmol/g) 37.66gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液32.01gに塩化白金酸6水和物0.5006gと塩化パラジウム0.6271gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Qを得

た。

【0095】触媒Qの組成は、Pt (4.80質量%) - Pd (9.30質量%) - Cl (1.09質量%) / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (84.81質量%) であり、 $\text{Pd} / (\text{Pt} + \text{Pd}) = 0.66$ (質量比) であった。触媒Qの物理性状は、表面積 $316 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積 $0.73 \text{ ml} / \text{g}$ 、平均細孔径 64 \AA であった。触媒Qの酸量は、 $0.42 \text{ mmol} / \text{g}$ であった。

【0096】実施例23

ナス型フラスコ中に、細孔容積 $0.69 \text{ ml} / \text{g}$ 、表面積 $388 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカーボリアーアルミナ (シリカ / ボリア / アルミナ質量比 = $10 / 10 / 90$ 、直径 $1 / 16$ インチの柱状成形物、酸量 $0.76 \text{ mmol} / \text{g}$) 37.29 g を投入し、そこへ 10% 塩酸水溶液 30.95 g に塩化白金酸6水和物 0.5000 g と塩化パラジウム 0.3139 g を溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Rを得た。

【0097】触媒Rの組成は、Pt (0.54質量%) - Pd (0.53質量%) - Cl (0.37質量%) / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (98.56質量%) であり、 $\text{Pd} / (\text{Pt} + \text{Pd}) = 0.50$ (質量比) であった。触媒Rの物理性状は、表面積 $329 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積 $0.60 \text{ ml} / \text{g}$ 、平均細孔径 7.3 \AA であった。触媒Rの酸量は、 $0.55 \text{ mmol} / \text{g}$ であった。

【0098】比較例18

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じシリカーアルミナ 37.21 g を投入し、そこへ 10% 塩酸水溶液 30.9 g に塩化白金酸6水和物 0.0700 g と塩化パラジウム 0.6269 g を溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾

原料油c

| | |
|------------|---|
| 油種 | ；脱硫処理LCO/LGO混合軽油 |
| 比重 (15/4℃) | ；0.8466 |
| 蒸留性状 | ；初留点が176.5℃、50%点が291.0℃、90%点が359.5℃、終点が379.0℃ |
| 硫黄成分 | ；474質量ppm |
| 飽和炭化水素成分 | ；66.3容量% |
| オレフィン成分 | ；0.0容量% |
| 一環芳香族成分 | ；29.7容量% |
| 二環芳香族成分 | ；3.5容量% |
| 三環芳香族成分 | ；0.5容量% |
| 全芳香族成分 | ；33.7容量% |
| セーボルト色 | ；-16以下 |

【0104】反応結果については、実施例7～11、比較例5～8の脱硫処理分解軽油の水素化処理反応の場合と同様にして解析した。結果は、表3の通りであった。

燥、焼成を行い、触媒Sを得た。

【0099】触媒Sの組成は、Pt (0.07質量%) - Pd (1.00質量%) - Cl (0.77質量%) / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (98.16質量%) であり、 $\text{Pd} / (\text{Pt} + \text{Pd}) = 0.93$ (質量比) であった。触媒Sの物理性状は、表面積 $307 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積 $0.57 \text{ ml} / \text{g}$ 、平均細孔径 74 \AA であった。触媒Sの酸量は、 $0.49 \text{ mmol} / \text{g}$ であった。

【0100】比較例19

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じシリカーアルミナ 35.64 g を投入し、そこへ 10% 塩酸水溶液 29.58 g に塩化パラジウム 0.6000 g とを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Tを得た。

【0101】触媒Tの組成は、Pd (1.00質量%) - Cl (0.77質量%) / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (98.23質量%) であり、 $\text{Pd} / (\text{Pt} + \text{Pd}) = 1$ (質量比) であった。触媒Tの物理性状は、表面積 $310 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積 $0.54 \text{ ml} / \text{g}$ 、平均細孔径 69 \AA であった。触媒Tの酸量は、 $0.49 \text{ mmol} / \text{g}$ であった。

【0102】〔脱硫処理LCO/LGO混合軽油の水素化処理反応〕

実施例24～29、比較例20～21

上記の実施例及び比較例で調製した触媒M～R、S～Tを用い、反応温度は 300°C だけとする以外は、実施例7～11、比較例7～14と同一の反応装置、同一の要領、同一の条件にて下記性状の脱硫処理LCO/LGO混合軽油 (原料油c) の水素化処理を行った。

【0103】

【0105】

【表3の1】

| | 実 施 例 | | | | |
|-----------------|-------|------|------|------|------|
| | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
| 触媒 | M | N | O | P | Q |
| 芳香族分vol% | 6.8 | 1.6 | 14.2 | 8.6 | 4.5 |
| 脱芳香族率% | 79.8 | 95.5 | 57.9 | 74.5 | 87.0 |
| 脱芳香族速度定数 | 2.45 | 4.65 | 1.32 | 2.09 | 3.10 |
| 硫黄分 mass ppm | 56 | 29 | 76 | 57 | 43 |
| セーボルト色 | 21.7 | 26.5 | 20.1 | 21.4 | 24.5 |
| セタン指数 | 62.2 | 63.7 | 60.0 | 61.7 | 62.8 |

【0106】

【表3の2】

| | 実 施 例 比 較 例 | | |
|-----------------|------------------|------|------|
| | 29 | 20 | 21 |
| 触媒 | R | S | T |
| 芳香族分vol% | 15.7 | 25.2 | 31.7 |
| 脱芳香族率% | 53.4 | 25.2 | 5.9 |
| 脱芳香族速度定数 | 1.15 | 0.48 | 0.14 |
| 硫黄分 mass ppm | 90 | 193 | 355 |
| セーボルト色 | 20.2 | 18.7 | 18.4 |
| セタン指数 | 59.6 | 56.7 | 54.7 |

【0107】表3から判るように、本発明の触媒M～Rは、同一反応条件下で、比較触媒S、Tに比して、生成油中の芳香族化合物及び硫黄分の含有量が少ない。これは、本発明の触媒が、 $560\text{ m}^3/\text{m}^3$ と言う高い水素／オイル比で、しかも従来の水素化処理の際とはほぼ同じの水素分圧及び反応温度の下で、芳香族化合物の水素化反応に対して有効であること、及び数100質量ppm程度の硫黄含有率の原料油を水素化処理して極く微量の硫黄分しか含まない生成油を生産できることを示し、脱芳香族性能が高く、かつ耐硫黄性と脱硫性能も高いことを示している。

【0108】実施例30

更に、実施例5で調製した触媒Eを使用し、実施例24～29、比較例20～21と同一の反応装置、同一の要領、同一の条件で、140日間の連続通油を行い、反応結果の解析を実施例7～11、比較例5～8と同様に行い、本発明の触媒の劣化挙動を調べた。結果は、図1～3に示した。なお、図1は通油日数と生成油中の芳香族分との関係を、図2は通油日数と生成油中の硫黄分との関係を、図3は通油日数と生成油のセーボルト色と

の関係をそれぞれ示している。

【0109】図1～3から明らかなように、本発明の触媒では、140日間の連続通油において、高い脱芳香族性能、耐硫黄性及び脱硫黄性能を維持できることが分かる。

【0110】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、次のような効果を奏することができる。

(1) 芳香族化合物の高い核水素化活性を有し、しかも高い耐硫黄性をも兼備するため、炭化水素油中の芳香族化合物の含有率を、大幅に低減させることができる。

(2) 従来の水素化処理条件と同様の条件で、硫黄分が数100質量ppmの原料油中の芳香族化合物の水素化処理を効率的に行うことができる。

(3) 多量の芳香族化合物を含有するLCO等の炭化水素油であっても、水素化処理によって芳香族化合物や硫黄化合物を効率的に減少させることができる。

(4) 排気ガス中のパティキュレートの発生を抑制することができる軽油基材であって、しかも硫黄含有量の少ない軽油基材を、低コストで供給することができる。

(5) 反応条件を従来の水素化処理の際の反応条件とほぼ同じとすることが出来るため、従来の装置を大幅改造することなく転用できる。

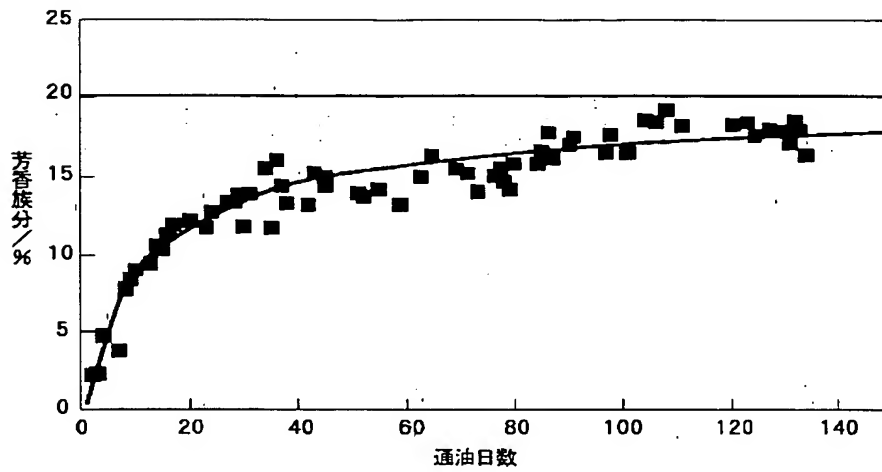
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明及び比較の触媒を使用して140日間連続通油した場合の生成油中の芳香族分の変化状況を示すグラフである。

【図2】本発明及び比較の触媒を使用して140日間連続通油した場合の生成油中の硫黄分の変化状況を示すグラフである。

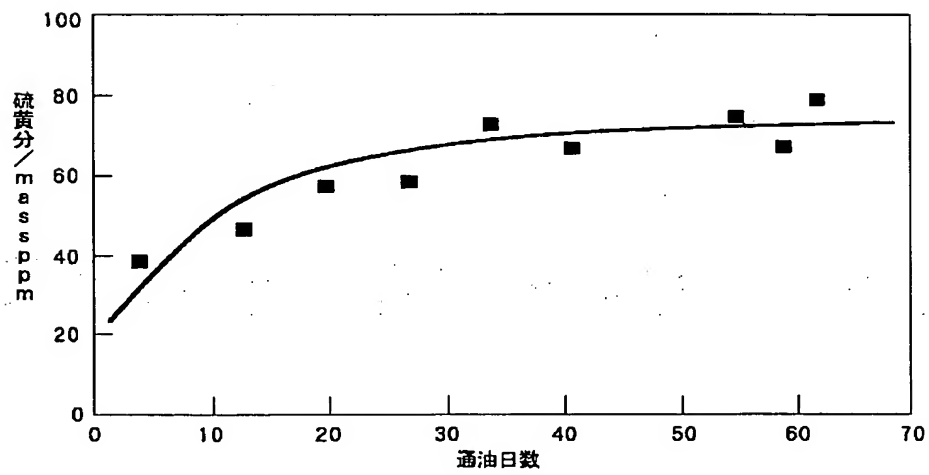
【図3】本発明及び比較の触媒を使用して140日間連続通油した場合の生成油のセーボルト色の変化状況を示すグラフである。

【図1】



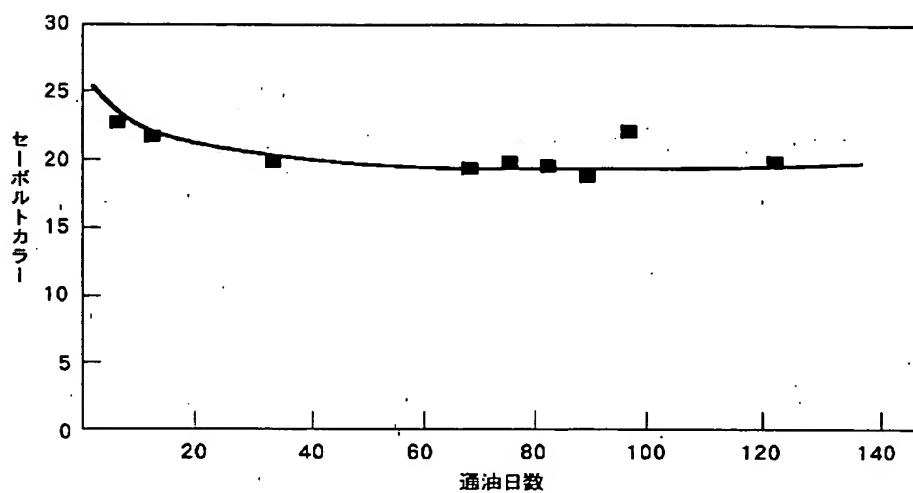
深脱LCO混合軽油によるPt-Pd触媒の劣化挙動

【図2】



深脱LCO混合軽油によるPt-Pd触媒の劣化挙動

【図3】



深脱LCO混合軽油によるPt-Pd触媒の劣化挙動

フロントページの続き

(72)発明者 大木 勝美
埼玉県幸手市神明内1368-3

(72)発明者 柴田 行雄
神奈川県横浜市港南区大久保2-18-2-121